

水系锰基储能体系中的电子-晶格耦合、 界面电荷转移与非平衡输运*

邓斯达# 王九洲# 崔晓莎 傅杰财 张振兴 张亚雄† 谢二庆‡

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2026 年 5 月 19 日收到; 2026 年 6 月 10 日收到修改稿)

水系锰基储能体系兼具高安全性、低成本与较高理论容量, 是面向规模储能的重要候选体系. 然而, 多价离子强水合、强静电相互作用及锰氧化物可变价结构, 使其储能过程同时受电子-晶格耦合、固液界面电荷转移和多孔电极非平衡输运支配. 本文从物理学视角梳理水系锰基电极中的 3 个关键问题: Mn^{3+} 轨道简并诱发的 Jahn-Teller 畸变及其晶格动力学后果; 界面极化场、局域电荷分布与溶剂化结构对 Zn^{2+} 脱溶剂化和电荷转移能垒的调控; 高载量电极中活化、溶解-沉积、相重构与离子输运受限的耦合机制. 在此基础上, 本文进一步总结多电位阶跃、原位谱学、电化学阻抗与物理建模在动力学参数解析中的作用. 最后, 针对多价离子关联输运、宽温储能物理和真实工况下界面稳定性等问题进行展望, 以期对水系锰基储能体系的物理理解与材料设计提供参考.

关键词: 水系锌离子电池, 锰氧化物, 电子-晶格耦合, 界面电荷转移

DOI: 10.7498/aps.75.20260715

CSTR: 32037.14.aps.75.20260715

1 引言

近年来, 风能、太阳能等可再生能源的快速发展对安全、低成本和长寿命储能技术提出了迫切需求. 由于可再生能源具有明显的间歇性、波动性和地域分布不均等特点, 其大规模并网利用不仅依赖发电端效率的提升, 更需要高可靠储能系统对电能进行削峰填谷、平滑输出和时空调配. 在众多储能技术中, 二次电池因具有能量转换效率高、响应速度快、布置灵活等特点, 已经成为分布式储能、电网调节和移动能源系统中的重要技术路线. 目前, 铅酸电池、锂离子电池、液流电池等体系均已在不同场景中获得应用, 但不同电池技术在能量密度、

功率密度、安全性、资源成本、环境友好性和系统维护等方面各有优劣, 尚不存在能够在所有指标上全面占优的单一技术体系. 锂离子电池凭借较高的能量密度和较长的循环寿命, 已经在消费电子和动力电池领域取得巨大成功, 并逐步向储能电站等场景扩展. 然而, 对于大规模储能而言, 资源丰度、制造成本、运行安全和回收处理等因素的重要性进一步上升. 锂、钴、镍等关键资源的供应波动以及有机电解液体系潜在的热失控风险, 使锂离子电池在部分低成本、高安全和长周期储能场景中面临一定限制. 铅酸电池虽然技术成熟、成本较低, 但其能量密度有限, 且铅污染和回收压力难以忽视. 液流电池则受到高温运行条件、系统复杂性和能量密度等因素制约. 因此, 发展兼具高安全性、低成本、环

* 国家自然科学基金 (批准号: 22502078) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zhangyaxiong@lzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

境友好和一定能量密度的新型水系二次电池,是面向规模储能的重要方向之一^[1].

在此背景下,水系锌离子电池受到广泛关注.金属锌具有资源丰富、价格低廉、理论容量较高和水系环境中相对稳定等优点;水系电解液则具有离子电导率高、不易燃、组装条件温和等优势.与有机体系电池相比,水系锌离子电池在安全性和成本方面具有天然吸引力;与传统铅酸电池相比,其在环境友好性和理论能量密度方面具有进一步提升空间.因此,水系锌离子电池被认为是未来大规模储能的补充技术之一^[2].其中,锰氧化物由于资源丰富、价态多样、理论容量较高和结构类型丰富,成为水系锌离子电池正极材料中最具代表性的体系之一.同时,锰氧化物也长期用于水系超级电容器、混合离子电容器等器件,是研究水系储能中离子嵌入、界面电荷转移和结构演化的重要模型材料.然而,水系锰基储能体系的实际发展仍面临一系列基础问题.首先,锰氧化物在充放电过程中通常伴随 Mn^{4+} , Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 之间的价态转化.尤其是 Mn^{3+} 的 d^4 电子构型容易引发 Jahn-Teller 畸变,使 $[\text{MnO}_6]$ 八面体产生局域拉伸或压缩,进而诱导晶格应变积累、结构坍塌和锰溶解等问题^[3,4].其次, Zn^{2+} 作为二价载流子,具有较高电荷密度和较强水合能力,其在电极/电解质界面处的脱溶剂化、吸附和电荷转移过程受到强静电作用影响^[5,6];进入锰氧化物晶格后,又会与宿主结构发生较强库仑相互作用,造成扩散势垒升高和结构响应迟滞.再次,在高载量电极和实际器件条件下,离子扩散路径延长、孔道曲折度增加、电子/离子传输不均匀等问题会显著放大,使低负载条件下表现出的高比容量和快动力学难以直接转化为高面容量和长寿命器件性能^[7].因此,水系锰基储能体系的关键问题并不能简单归结为材料容量不足,而应理解为电子结构、晶格动力学、界面电荷转移和多孔电极输运之间的耦合问题.从物理学角度看,该体系是典型的外场驱动非平衡体系.在外加电势作用下,电极材料中的电子占据、离子分布和局域配位环境不断变化,并进一步引发晶格呼吸、缺陷生成、相变、溶解-再沉积和界面双电层重构等动态过程.宏观上观察到的容量衰减、倍率性能下降和循环不稳定,往往是这些微观过程共同作用的结果.要理解并调控水系锰基体系的储能行为,就需要回答以下几个基本问题:锰离子价态变化如何影响电子轨道

占据和晶格稳定性?预嵌入离子、氧空位和低结晶结构如何改变局域电荷分布和离子迁移势垒?固液界面处的极化场、表面电荷状态和溶剂化结构如何影响 Zn^{2+} 脱溶剂化与电荷转移?高质量负载电极中,离子通量、电势分布和反应深度如何相互耦合?

兰州大学物理科学与技术学院长期以来在凝聚态物理、低维材料和电化学储能交叉方向具有研究基础.近年来,我们围绕水系锰基储能体系中的结构稳定性、界面动力学和高载量电极输运开展了一系列研究工作.例如,通过深度 Zn^{2+} 预嵌入策略拓宽锰氧化物层间距,揭示了 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 协同嵌入/脱嵌机制,并使容量接近双电子反应理论极限;通过气体辅助电沉积在高负载 MnO_2 电极内部构筑离子扩散通道,缓解厚电极传质限制;通过氧空位缺陷调控、铁电极化界面层、电压窗口工程、双离子掺杂和多电位阶跃动力学分析方法,进一步探索了晶格稳定、界面电荷转移和动态反应路径之间的关系.这些工作为从物理学角度理解水系锰基储能体系提供了较为系统的实验基础和分析框架.本文将结合我们近年来在水系锰基储能材料与界面动力学方面的研究进展,从物理学视角对该体系中的关键问题进行综述.全文首先讨论 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变、离子预嵌入、缺陷调控和电压窗口工程所涉及电子-晶格耦合问题;随后分析固液界面处极化场、表面电荷分布和溶剂化结构对 Zn^{2+} 脱溶剂化与电荷转移过程的影响;进一步讨论电化学活化、溶解-沉积、高载量电极和多孔输运中的非平衡物理过程;最后总结多电位阶跃、原位表征、电化学阻抗和物理建模等方法在动力学解析中的作用.通过上述梳理,本文希望建立从原子尺度电子轨道占据、晶格应变,到界面电荷转移和宏观电极输运的连续物理图像,为高性能水系锰基储能体系的理性设计和实际应用提供参考.

2 电子-晶格耦合与锰基正极的结构稳定性

锰氧化物正极材料的储能性能不仅取决于离子在晶格中的嵌入/脱出能力,还受到电子转移、局域配位畸变和晶格响应之间耦合关系的制约^[8].与单一嵌入型电极材料不同, MnO_2 及其衍生锰氧化物具有多价态、多晶型和多反应路径等特点.在水系锌离子电池及相关水系锰基储能体系中, Mn^{4+} ,

Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 之间的转化往往伴随 $[\text{MnO}_6]$ 八面体畸变、层间距变化、缺陷重构以及可能的溶解-再沉积过程. 因此, 锰基正极的结构稳定性本质上是一个电子-晶格耦合问题: Mn 的价态变化改变 $3d$ 轨道占据和局域配位环境, 局域晶格畸变进一步影响离子迁移通道和相稳定性, 而离子嵌入/脱出又反过来调节 Mn 的价态分布与晶格应变状态. 已有研究表明, 水系 Zn-MnO_2 体系中的储能机制并非单一 Zn^{2+} 嵌入/脱出过程, 而可能同时涉及 H^+ 嵌入、 Zn^{2+} 嵌入、 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 转化、局部 pH 变化以及副产物生成等过程^[9-12]. Pan等^[13]报道的温和水系 Zn-MnO_2 电池显示, $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米纤维正极在 ZnSO_4 基电解液中可实现较好的可逆储能行为, 并提出质子相关转化反应在该体系中发挥重要作用. Sun等^[11]进一步指出, 在 $\text{ZnSO}_4/\text{MnSO}_4$ 温和水系电解液中, MnO_2 正极可经历连续的 H^+ 和 Zn^{2+} 插入/脱出过程, 说明锰基正极的电荷补偿机制具有多离子协同特征. 这些研究共同表明, 锰基水系正极的性能演化不仅取决于材料初始结构, 还取决于电化学过程中价态、离子和晶格的动态耦合关系.

2.1 Mn^{3+} Jahn-Teller 畸变的轨道起源

在锰氧化物正极中, Mn^{3+} 是导致结构不稳定的重要价态之一. 对于处于八面体配位环境中的 Mn^{3+} , 其 $3d^4$ 电子构型在晶体场作用下分裂为 t_{2g} 和 e_g 轨道. 在常见高自旋状态下, 电子排布可表示为 $t_{2g}^3 e_g^1$. 由于 e_g 轨道直接指向配体氧原子方向, 单电子占据会破坏轨道简并, 使 $[\text{MnO}_6]$ 八面体沿特定方向发生拉伸或压缩, 即 Jahn-Teller 畸变 (如图 1). 该畸变在单个八面体尺度上有利于降低局域能量, 但当大量 Mn^{3+} 在电极材料中累积时, 会引起 Mn-O 键长分布不均、局域应变集中、结构相变和 Mn 溶解等问题, 最终表现为容量衰减、极化增加和循环寿命下降^[14]. Jahn-Teller 畸变并非简单的结构缺陷, 而是锰氧化物中电子轨道占据与晶格自由度耦合的直接表现. 近年来, 围绕锰基正极结构失稳机制的研究逐渐从经验性的“锰溶解”“相变”描述, 转向对 Mn 价态分布、轨道占据和局域应变场的深入分析. 例如, 近期关于 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极的研究指出, Mn^{3+} 中 e_g 单电子占据是诱导 Jahn-Teller 畸变和容量衰退的重要电子结构根源. 同时, $\text{MnO}_2/\text{石墨烯}$ 超晶格研究显示, Jahn-Teller

效应诱导的长程应变场若能得到调控, 也可能缓解离子嵌入过程中的局部应力并提升循环稳定性^[3]. 这说明, 对 Jahn-Teller 畸变的理解不应仅停留在抑制畸变层面, 而应进一步关注 Mn 价态、轨道简并破缺、局域配位重排和长程应变之间的关联. 对于水系锰基正极而言, Mn^{3+} 的形成通常与放电过程中的 Mn^{4+} 还原密切相关. 当放电深度增加时, Mn^{3+} 比例上升, Jahn-Teller 活性中心数量增加, 晶格畸变和结构重构风险随之增强. 若继续深度还原, 部分 Mn^{3+} 还可能通过歧化或溶解过程转化为 Mn^{2+} , 进一步诱发活性物质流失和界面副反应. 因此, Mn^{3+} 相关的 Jahn-Teller 畸变构成了连接电子结构、晶格稳定性和电化学可逆性的核心环节^[15,16].

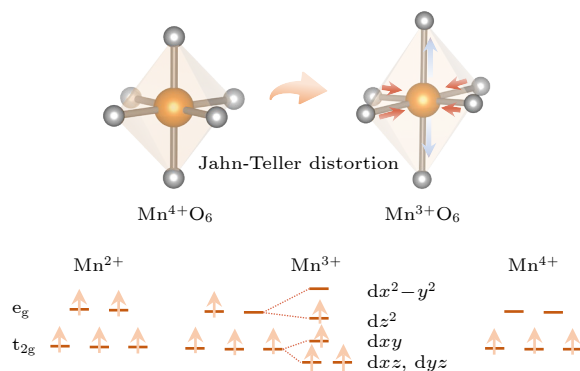


图 1 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变^[14]
Fig. 1. Jahn-Teller distortion of Mn^{3+} ^[14].

2.2 电压窗口调控 Mn 价态分布与晶格稳定性

电压窗口是决定锰基正极反应深度、价态分布和结构演化路径的关键外部边界条件^[17]. 在较宽的放电窗口中, MnO_2 可能经历更深程度的还原反应, 从而释放更高容量; 但与此同时, 深度放电也会促进 Mn^{3+} 积累, 增强 Jahn-Teller 畸变, 并可能诱发 Mn^{2+} 生成、溶解和不可逆相变. 相反, 适当限制低电位放电深度, 虽然会牺牲部分深度容量, 却有利于减少 Jahn-Teller 活性中心的累积, 维持 Mn-O 骨架的局域配位稳定性和循环可逆性^[18-20]. 因此, 电压窗口调控的本质并不是简单缩短工作区间, 而是通过电化学边界条件控制 Mn 价态分布, 使体系在容量输出与晶格稳定之间获得平衡. 近年来, $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 二电子转化反应受到广泛关注. 研究表明, $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 转化可以显著提高水系锌锰电池的容量和能量密度, 但这一反应也伴随较强的

结构重构、溶解-沉积过程和界面环境依赖性^[21]. 因此, 深度反应并不必然带来稳定的高容量输出. 对于以固相结构可逆性为基础的锰基正极而言, 需要在高容量反应和结构稳定之间建立可控边界. 我们近期围绕电压窗口对 MnO_2 结构稳定性的影响开展了系统研究, 提出通过电压窗口原位活化策略协同调控 MnO_2 结构和 Mn^{3+} 相关状态^[22]. 结果表明, 合理设定电化学循环截止电位能够显著抑制高自旋 Mn^{3+} 相关 Jahn-Teller 畸变, 降低深度充放电过程中的结构失稳风险, 从而实现超稳定水系储能行为 (图 2(a)). 该结果从电化学边界条件角度说明, MnO_2 正极的结构稳定性并非仅由材料初始晶体结构决定, 还受到工作电位范围和反应深度的动态调控. 通过截断低电位放电有效遏制 Mn^{3+} 累积引起的严重 Jahn-Teller 畸变, 从电化学边界条件上切断深充放过程中的结构畸变链条. 这一认识对锰基水系储能体系具有借鉴意义. 对于追求高能量密度的体系, 可以通过拓宽反应深度释放更多容量; 而对于追求长循环稳定性的体系, 则需要避免 Mn^{3+} 过度累积及其诱发的局域畸变. 换言之, 电压窗口工程可以被视为一种价态分布调控方法, 其作用对象不是单一容量指标, 而是 Mn 价态、轨道占据和晶格稳定性之间的耦合关系.

2.3 离子预嵌入与晶格应变场调控

离子预嵌入是调控层状或隧道型锰氧化物结构稳定性的有效策略^[23,24]. 传统观点通常将其作用归因于扩大层间距, 从而改善 Zn^{2+} 或 H^+ 的扩散动

力学; 但从电子-晶格耦合角度看, 预嵌入离子具有更复杂的物理作用. 首先, 预嵌入离子可以作为层间支撑单元, 削弱充放电过程中的层间塌陷和晶格呼吸效应; 其次, 预嵌入离子能够调节层间静电环境, 对高电荷密度 Zn^{2+} 与 MnO_2 骨架之间的强库仑作用起到一定屏蔽作用; 再次, 预嵌入离子还可能改变局域 Mn-O 配位环境和电荷分布, 从而影响离子迁移势垒和晶格应变分布. 因此, 预嵌入策略的核心并非简单增加几何通道, 而是通过“结构支撑-静电屏蔽-局域应变调控”共同改善锰氧化物的储能动力学. 我们在深度 Zn^{2+} 预嵌入水系 Zn-MnO_2 电池研究中, 提出通过深层 Zn^{2+} 预嵌入拓宽氧化锰层间距并打通内部离子传输通道, 使比容量接近双电子反应理论极限; 原位 Raman 光谱和电化学暂态分析进一步表明, 充放电过程中 Zn^{2+} 与 H^+ 具有高度可逆的协同嵌入/脱嵌特征 (图 2(b))^[25]. 这一结果说明, 预嵌入离子不仅改变了静态晶格间距, 而且重塑了水系锰基正极中的多离子传输环境. 该认识与水系 Zn-MnO_2 体系中 H^+ / Zn^{2+} 协同嵌入机制的代表性研究相一致, 也进一步强调了锰氧化物层间环境在决定电荷补偿方式和结构可逆性中的关键作用. 除单一离子预嵌入外, 多离子协同调控为锰基正极的晶格应变场设计提供了新的思路. 我们关于 Na/Mg 双离子掺杂氧化锰正极的研究表明, 单价 Na^+ 与二价 Mg^{2+} 在锰氧化物晶格中可以形成协同作用, Na^+ 有利于快速离子传输, Mg^{2+} 则更有利于结构支撑和静电屏蔽, 两者共同促进结构稳定和反应动力学提升^[26]. 从物

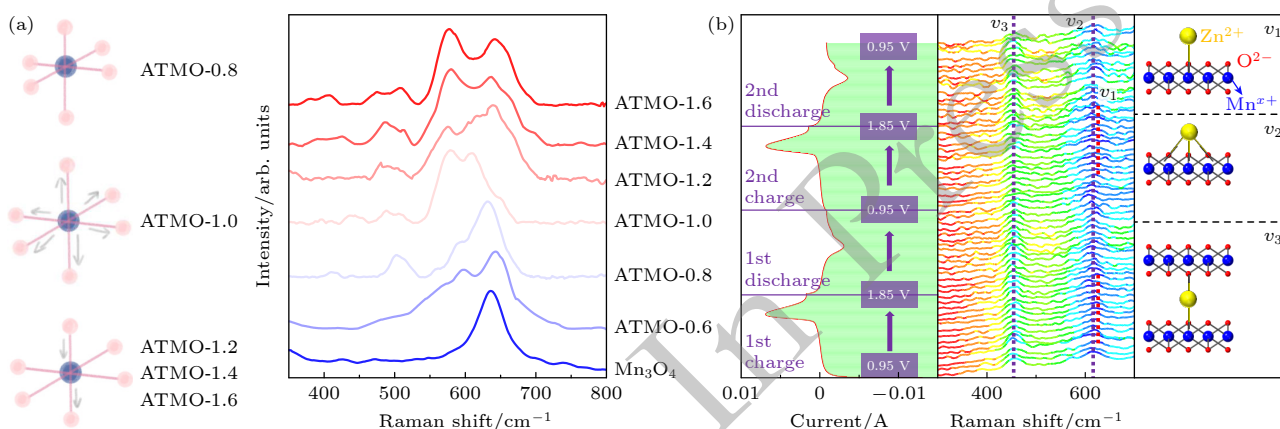


图 2 (a) 通过电压窗口原位活化策略协同调控 MnO_2 结构和 Mn^{3+} 相关状态的 Raman 光谱测试^[22]; (b) Zn^{2+} 与 H^+ 高度可逆的协同嵌入/脱嵌特征的原位 Raman 光谱分析^[25]

Fig. 2. (a) Raman analysis demonstrating the synergistic regulation of the MnO_2 structure and Mn^{3+} -related states via a voltage-window-driven in situ activation strategy^[22]; (b) *in situ* Raman spectra revealing the highly reversible co-intercalation/deintercalation behaviors of Zn^{2+} and H^+ ^[25].

理图像上看, 这类双离子调控相当于在晶格中同时引入快速传输单元和结构支撑单元, 从而在离子迁移和应变缓冲之间建立平衡. 由此可见, 离子预嵌入策略的发展方向不应局限于层间距调控, 而应进一步面向晶格应变场、局域电荷环境和多离子协同运输的精细设计.

2.4 缺陷物理与局域电荷重构

缺陷工程是调控锰基正极电子结构和局域晶格环境的另一类重要方法. 氧空位、阳离子空位、低结晶边界和局域无序结构均可改变 Mn—O 配位环境, 使局域电子态密度、Mn 平均价态和电荷分布发生变化. 在适当浓度下, 氧空位能够提高电子导电性, 暴露更多不饱和配位位点, 并优化 Zn^{2+} 或 H^+ 在电极表面的吸附和扩散过程; 但若缺陷浓度过高, 则可能破坏长程结构有序性, 诱发不可逆相变或加剧 Mn 溶解. 因此, 缺陷调控并不是简单

追求更多缺陷, 而是需要在反应活性和结构稳定之间取得平衡. Xiong 等^[27] 关于锰基氧化物缺陷工程的综述指出, 缺陷工程能够通过调节材料电子结构、离子扩散路径和表面反应活性来改善水系锌离子电池正极性能. 近期关于锰基氧化物正极材料的综述也将缺陷调控、预嵌入、界面修饰和电解液优化列为改善锰基正极结构稳定性和反应动力学的重要策略. 这些研究表明, 缺陷在锰基正极中具有双重属性: 一方面, 缺陷可以降低离子迁移势垒并提高界面反应活性; 另一方面, 过度缺陷化可能削弱晶格完整性, 使材料更易发生结构坍塌和溶解. 如图 3(a), (b) 所示, 笔者团队在缺陷型氧化物正极研究中, 通过等离子体处理等方法引入氧空位, 并结合 3D Bode 图分析与 DFT 计算解析其电荷存储动力学^[28]. 结果表明, 氧空位能够降低 Zn^{2+} 扩散能垒、加速反应动力学, 并使组装的水系锌离子电池获得较高比容量. 该研究说明, 缺陷不仅提供

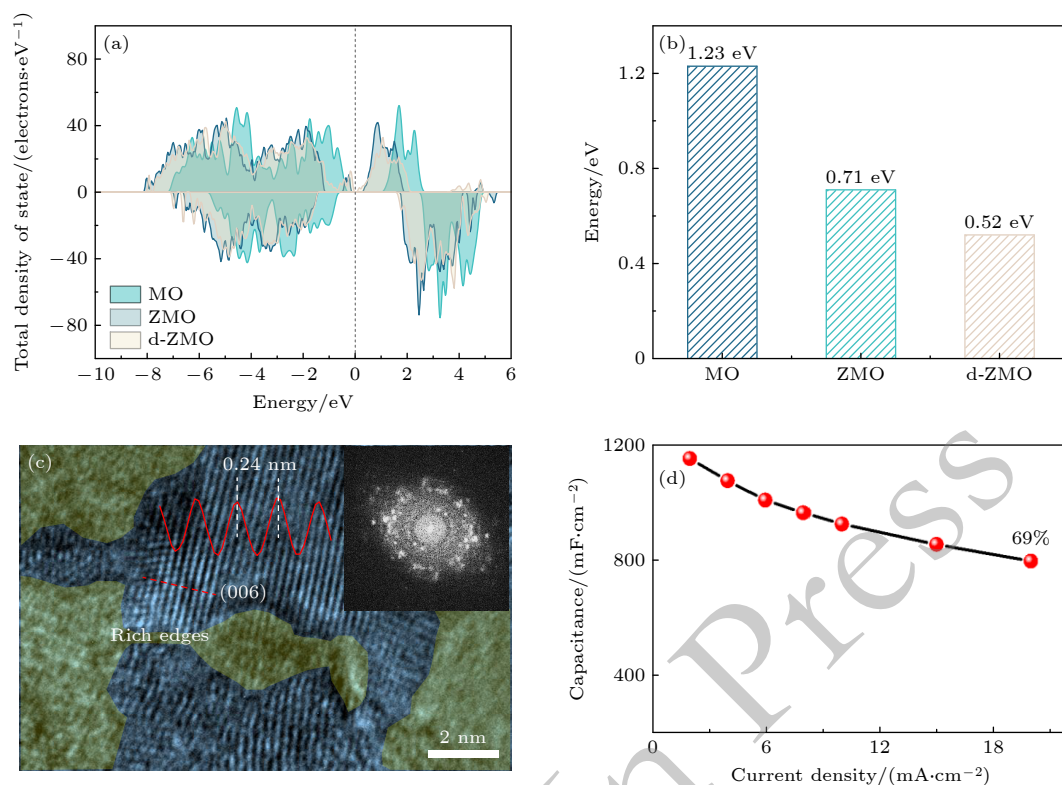


图 3 (a) 缺陷型预嵌入氧化物正极的 d-ZMO 与普通氧化物 MO、预嵌入氧化物 ZMO 的总电子态密度 (TDOS) 和 (b) 锌离子层间扩散所需的能垒^[28]; (c) 低结晶结构中的相界、边界和短程有序区域的透射电子显微镜 (TEM) 以及选区电子衍射 (SAED) 和 (d) 快速界面嵌入动力学的高性能锰基正极材料倍率性能展示^[29]

Fig. 3. (a) Total density of states (TDOS) of the defective pre-intercalated d-ZMO cathode, pristine MO oxide, and pre-intercalated ZMO oxide; (b) energy barriers for the interlayer diffusion of Zn^{2+} ^[28]; (c) transmission electron microscopy (TEM) images and selected area electron diffraction (SAED) patterns of the phase boundaries, boundaries, and short-range ordered regions in the low-crystallinity structure; (d) rate performance of the high-performance manganese-based cathode featuring rapid interfacial intercalation kinetics^[29].

额外反应位点,更重要的是通过改变局域电荷密度和离子迁移势垒,使锰基正极由静态晶体结构转变为具有可调局域势场的动态反应平台.此外,我们前期关于低结晶度水钠锰矿纳米晶的研究也表明,低结晶结构中的相界、边界和短程有序区域能够增加有效电化学反应位点、缩短离子扩散路径,并提高界面嵌入动力学(图 3(c), (d))^[29].

总体而言,锰基正极的结构稳定性并不由某一单独结构参数决定,而是由 Mn 价态分布、轨道占据、Jahn-Teller 畸变、预嵌入离子、缺陷态和局域应变场共同支配.电压窗口工程主要从外部电化学边界条件调控 Mn^{3+} 生成和反应深度;离子预嵌入主要从内部支撑、静电屏蔽和应变缓冲角度稳定晶格;缺陷工程则通过局域电荷重构和势垒调节提升反应活性.这 3 类策略分别对应价态控制、应变调控和局域势场调控 3 个层次,共同构成水系锰基正极电子-晶格耦合调控的基本框架.后续若要进一步提高电极在实际水系储能体系中的性能,还需要将这种内部晶格调控与固液界面处的溶剂化结构、电荷转移和物理场效应联系起来.

3 固液界面物理场与溶剂化动力学

水系锰基储能体系中的反应过程不仅发生在电极材料内部,也强烈受制于电极/电解质固液界面的局域物理环境^[30].对于 Zn-MnO₂ 电池而言, Zn^{2+} 或 H^+ 在进入正极晶格之前,需要经历溶剂化壳层重排、界面吸附、电荷转移和局域扩散等连续过程;对于 Zn 负极而言, Zn^{2+} 在沉积前同样需要完成由水合离子向金属 Zn 的界面转化^[31].因此,固液界面并不是简单的反应边界,而是电场分布、溶剂化结构、表面电荷和离子通量共同作用的非均匀区域.近年来,围绕水系锌离子电池的研究已经表明,调控 Zn^{2+} 溶剂化结构和界面电场分布,是抑制副反应、提升电荷转移效率和改善循环稳定性的重要途径^[32].同时在典型水系电解液中 Zn^{2+} 通常以水合配位结构存在,高浓度盐、共溶剂、弱溶剂化电解液和功能添加剂等策略均可改变 Zn^{2+} 第一溶剂化壳层和水分子活性,从而影响 Zn^{2+} 迁移、脱溶剂化和界面反应过程.

3.1 水合 Zn^{2+} 的脱溶剂化能垒

Zn^{2+} 具有较高电荷密度,在水系电解液中易

与水分子形成稳定水合结构.常规水系电解液中, Zn^{2+} 通常以 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 或类似水合配位形式存在,水分子在其第一溶剂化壳层中与 Zn^{2+} 发生较强配位作用.该结构有利于 Zn^{2+} 在电解液中的稳定存在和快速迁移,但当 Zn^{2+} 接近电极表面并参与嵌入或沉积反应时,部分配位水分子需要发生重排或脱除,形成所谓脱溶剂化过程.脱溶剂化过程消耗能量,并可能成为界面电荷转移之前的重要动力学限制环节^[33].对于锰基正极而言,水合 Zn^{2+} 进入 MnO_2 层间或隧道结构时,除了需要克服宿主晶格中的迁移势垒,还要克服界面处水合壳层重排所带来的能垒.因此,实际嵌入动力学并不只由晶格通道大小决定,还受到溶剂化强度、界面极性、表面电荷和局域电场的共同影响.近年来,弱溶剂化电解液、共溶剂电解液和水包盐电解液等研究表明,通过降低自由水活性、改变 Zn^{2+} 配位环境和削弱 Zn^{2+} - H_2O 相互作用,可以同时抑制水诱导副反应和改善 Zn^{2+} 界面转移动力学.调节电解液溶剂化结构是解决低温下水系储能体系动力学大幅减慢的核心方案.在极低温工况下,水分子氢键网络中的强氢键逐渐占据主导,氢键网络趋于冻结,导致界面脱溶剂化与电荷转移能垒剧增.通过调节溶剂化结构,可以显著降低水系储能体系的脱溶剂化能和界面电荷转移阻抗,从而在宏观上恢复电池在极低温下的快充放电能力和比容量.Wu 等^[34]利用水系电解质的阳离子效应,显著削弱了水分子间的氢键,同时双阳离子之间的竞争配位作用降低了电解质离子的脱溶剂化能垒,显著提升了低温下的离子电导率和电荷转移速率.弱溶剂化电解液研究指出,调控电解液溶剂化结构有助于同时缓解正极溶解、水反应活性和 Zn 枝晶生长等问题.Wang 等^[35]通过乙酸根 (Ac^-) 调控 Mn^{2+} 配位化学,从而促进 Mn^{2+} 的去溶剂化动力学和界面传输.另有 Shi 等^[36]通过调节水分子 O—H 键环境来降低水活性,并改善 Zn 腐蚀和沉积行为.因此,水合 Zn^{2+} 的脱溶剂化能垒可以被视为连接电解液结构和电极反应动力学的桥梁.对于水系锰基正极,若仅通过扩大层间距或构建孔道来提升离子扩散,而忽略界面脱溶剂化过程,往往难以完整解释倍率性能和极化行为.界面物理场调控的意义正在于通过改变 Zn^{2+} 靠近电极表面时所处的局域电势、极性环境和水合壳层稳定性,降低脱溶剂化和电荷转移耦合过程中的能量损耗.

3.2 极化场调控界面电荷转移

固液界面处的局域电场直接影响离子靠近、吸附和电荷转移过程. 对于多价 Zn^{2+} 而言, 电场分布不均会造成局部离子通量集中, 引发反应不均匀、极化增强甚至结构局部失稳. 若能够在正极表面构筑具有极化特征的界面层, 则有可能通过内建电场调节离子分布和界面反应路径. 铁电材料因具有自发极化特性, 可以在界面处形成方向性极化场, 从而调节局域电势梯度、离子富集行为和电荷转移速率. 我们在 MnO_2 正极表面构筑 β -PVDF 铁电聚合物界面层, 提出利用铁电自发极化诱导的内建电场调控电解液离子行为^[37]. 研究表明, MnO_2 @ β -PVDF 正极表现出优于原始 MnO_2 和非铁电聚合物包覆 MnO_2 的容量与循环稳定性, 说明铁电极化场能够改善 Zn^{2+} 脱溶剂化、扩散和界面反应动力学, 如图 4(a), (b) 所示. 这一结果将传统表面包覆保护层的概念推进到界面物理场调控层面, 界面层不仅作为阻挡副反应的被动屏障, 还可以通过极化场主动调节离子通量和电荷转移过程. 我们将该策略概括为通过铁电聚合物界面层均化局域离子流并加速脱溶剂化过程. 从物理图像上看, 极化界面的作用可归纳为 3 个方面: 其一, 极化电荷能够改变电极表面附近的局域电势分布, 降低 Zn^{2+} 在界面处的无序聚集; 其二, 极性基团与水合 Zn^{2+} 之间的相互作用可能削弱部分 Zn^{2+} - H_2O 配位, 促进水合壳层重排; 其三, 均匀化的离子通量有助于降低局部反应速率差异, 减少电极表面不均匀结构演化. 由此可见, 极化场调控实际上连接了溶剂化动力学、界面电荷转移和电极结构稳定性.

3.3 表面电荷分布与氧化还原自由基

除极化场外, 电极表面电荷分布也是决定界面离子行为的重要因素. MnO_2 表面通常具有一定负电性和极性位点, 能够吸引电解液中的阳离子并参与赝电容或嵌入反应. 然而, 在实际充放电过程中, 表面电荷分布并非均匀不变, 而会随着电位、离子吸附状态、表面官能团和氧化还原物种的变化而动态调整. 若表面电荷分布过于局域化, 可能导致离子吸附和嵌入反应集中在少数位点, 增加局部极化和扩散阻力; 若能通过分子或自由基调控表面电荷环境, 则有望降低离子嵌入能垒并提升电荷存储效率. 我们在 MnO_2 基超级电容器中引入带正电荷的氧化还原自由基 HTEMPO, 用于调控氧化锰表面电荷分布和界面离子嵌入过程^[38]. 研究表明, HTEMPO 的引入能够增强 MnO_2 基电极的嵌入过程, 减小碱金属离子在电极中的扩散阻力, 并改善电极反应动力学. 这一工作虽以超级电容器为模型体系, 但其物理意义可以推广到水系锰基储能界面, 通过可逆氧化还原分子调控固液界面电荷分布, 可以改变离子靠近电极表面时的静电环境, 从而影响吸附、嵌入和电荷补偿过程 (图 5(a)). 该策略通过重塑表面电荷分布降低离子嵌入能垒, 为界面电荷传输动力学优化提供了新的思路. 这一类界面分子调控策略提示, 固液界面并不是固定的几何边界, 而是可以通过氧化还原活性物种、极性官能团和吸附分子进行动态调节的电荷分布区域. 在水系锰基体系中, 界面电荷分布会影响 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 竞争吸附、溶剂化水分子取向、双电层结构和电荷转移速率. 因此, 将表面电荷调控与晶格内部离子迁

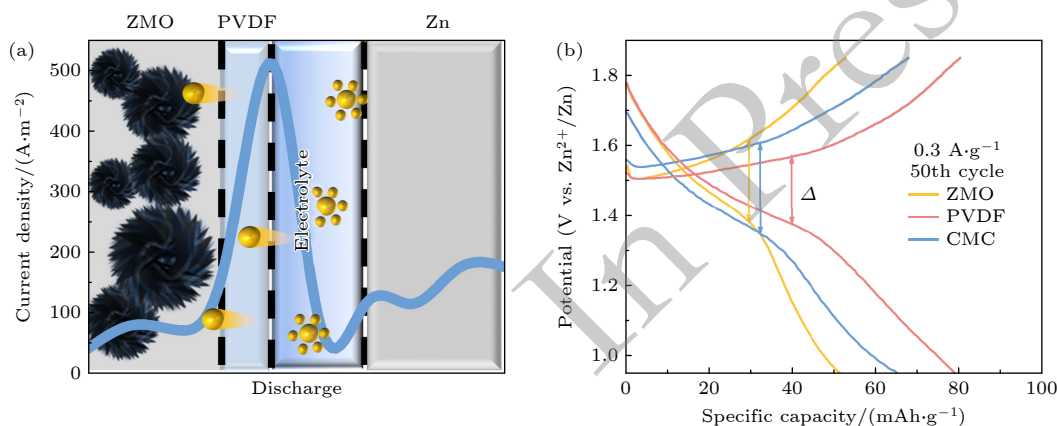


图 4 (a) 铁电自发极化诱导的内建电场调控电解液离子行为示意图; (b) 电池调控后在恒电流充放电测试中电压平台的提高^[37]

Fig. 4. (a) Schematic illustration of the built-in electric field induced by ferroelectric spontaneous polarization for regulating electrolyte ion behaviors; (b) enhancement of the voltage plateau during galvanostatic charge-discharge testing after regulation^[37].

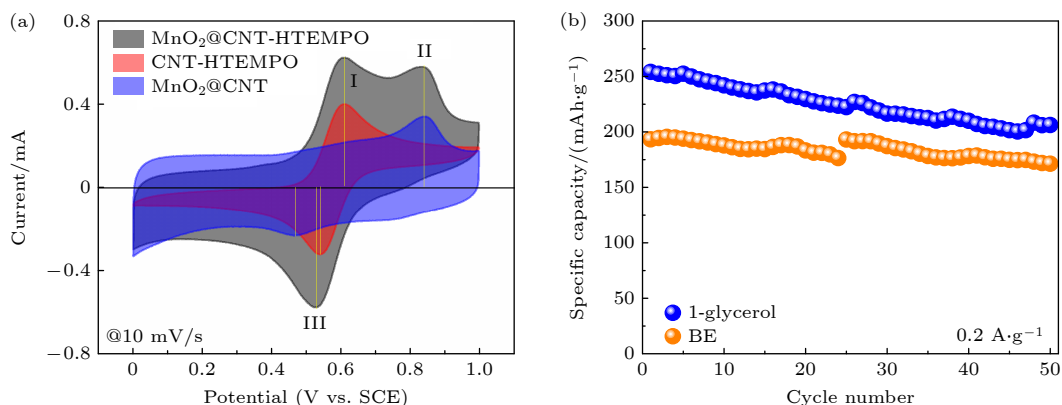


图 5 (a) 氧化还原自由基 HTEMPO 调控氧化锰表面电荷分布和界面离子嵌入过程的线性循环伏安 (CV) 曲线^[38]; (b) 微量甘油电解液添加剂稳定 Zn-Mn 电池 Zn 负极表面的恒电流充放电循环性能对比^[42]

Fig. 5. (a) Cyclic voltammetry (CV) curves demonstrating the regulation of the surface charge distribution and interfacial ion intercalation processes of manganese oxide by the redox radical HTEMPO^[38]; (b) comparison of the galvanostatic charge-discharge cycling performance illustrating the stabilization of the Zn anode surface in Zn-Mn batteries by a trace glycerol electrolyte additive^[42].

移、Mn 价态变化联系起来, 是理解锰基储能动力学的方向。

3.4 负极界面电场屏蔽与均匀成核

虽然本文主要关注锰基正极, 但水系锌锰电池的全电池性能还受到 Zn 负极界面稳定性的显著影响^[39,40]. Zn^{2+} 在负极表面沉积时, 同样需要经历迁移、脱溶剂化、吸附、电子转移和成核生长等步骤. 若负极表面电场分布不均, Zn^{2+} 通量会优先集中于突起或高曲率区域, 导致尖端效应增强、枝晶生长加剧, 并伴随析氢、腐蚀和副产物堆积. 近年来大量研究表明, 通过调控 Zn^{2+} 溶剂化结构、降低水活性、构筑人工界面层或引入功能添加剂, 可以改善 Zn 沉积形貌和负极可逆性^[41]. 我们近期采用微量甘油电解液添加剂稳定 Zn 负极表面 (图 5(b))^[42]. 甘油分子含有多个羟基, 能够通过氢键作用参与重构水系电解液中的局部氢键网络和 Zn^{2+} 溶剂化环境. 研究表明, 低成本、低毒性的甘油添加剂可作为改善水系 Zn 电池负极稳定性的简便策略; 通过调节界面溶剂化鞘层, 可抑制游离水诱导的析氢副反应, 并诱导 Zn 的致密沉积. 从物理机制上看, 甘油等多羟基分子的作用不仅在于改变电解液黏度或简单吸附于 Zn 表面, 更重要的是通过氢键网络调节水分子活性和 Zn^{2+} 周围配位环境. 当自由水活性降低、 Zn^{2+} 溶剂化壳层发生重排时, 界面析氢反应受到抑制, Zn^{2+} 沉积过程中的局域电场和离子通量也趋于均匀. 由此, 负极界面电场屏蔽与均匀成核问题和正极界面脱溶剂化问题具有相同的物理内核, 二者都涉及水合离子在外电场驱动下经过

界面重排并完成电荷转移的过程.

综上, 水系锰基储能体系中的固液界面过程可以概括为“溶剂化结构-局域电场-表面电荷-电荷转移”的耦合调控. 水合 Zn^{2+} 的脱溶剂化能垒决定了离子进入正极或沉积于负极之前的动力学代价; 铁电极化场和表面电荷调控可以改变界面电势分布和离子通量; 氧化还原自由基和电解液添加剂则进一步提供了动态调节界面电荷与溶剂化结构的途径.

4 非平衡相变、高载量电极与输运物理

水系锰基储能体系中的电极反应并非总是在接近平衡的条件下进行. 外加电势、电流密度、电解液组成和电极结构共同决定了局部离子浓度、电势梯度、相界迁移和反应路径, 使锰氧化物在充放电过程中表现出明显的非平衡演化特征. 前文讨论的电子-晶格耦合和界面溶剂化过程主要对应原子尺度和界面尺度, 而在实际电极中, 这些微观过程还会进一步受到电极厚度、孔道结构、集流体几何和局部传质条件的调控. 因此, 锰基正极从低负载粉末电极走向高载量、长循环和高容量器件时, 必须同时考虑非平衡相变、嵌入/转化反应竞争以及多孔电极中的反应-输运耦合.

4.1 电化学活化中的非平衡相变

电化学活化是锰氧化物电极中常见但容易被

简化处理的现象. 传统表述往往将其理解为循环初期容量逐渐上升或活性位点逐步暴露, 但从物理过程看, 活化本质上是外加电场驱动下的非平衡结构重构. 在反复极化过程中, 电极材料可能发生离子嵌入、结晶水引入、局域溶解、再沉积、缺陷生成和形貌重塑等过程. 这些过程不是简单的热力学平衡相变, 而是受电位历史、电流密度、界面浓度梯度和局部 pH 变化共同控制的路径依赖过程. 如图 6(a) 所示, 我们早期以 MnO_2 模型电极为对象, 提出变电流电化学活化策略, 通过调控充放电过程中的电流路径实现对离子预嵌入和电极重构的主动控制^[43]. 研究表明, MnO_2 电极在电化学活化过程中并非保持静态晶体骨架, 而是伴随锰物种溶解-再

沉积、碱金属离子和结晶水同步插入等动态过程; 电化学石英晶体微天平 (EQCM) 和原位/准原位光谱结果为质量变化与结构演化之间的耦合提供了证据. 进一步地, 我们关于 MnO_2 基水系超级电容循环效应的研究指出, 长期循环过程中电极质量和 Mn 价态会发生动态变化, 说明循环本身可能诱导材料溶解、再沉积和价态衰变等过程 (图 6(b))^[44]. 这些结果共同说明, 锰氧化物电极的真实工作状态并不能完全由初始材料结构代表, 而应理解为外场驱动下持续演化的动态结构. 对于水系锌锰电池而言, 这一认识尤为重要, 因为放电深度、 Mn^{2+} 浓度、pH 波动和副产物沉积均可能改变反应路径, 使材料在循环过程中从嵌入型反应逐渐

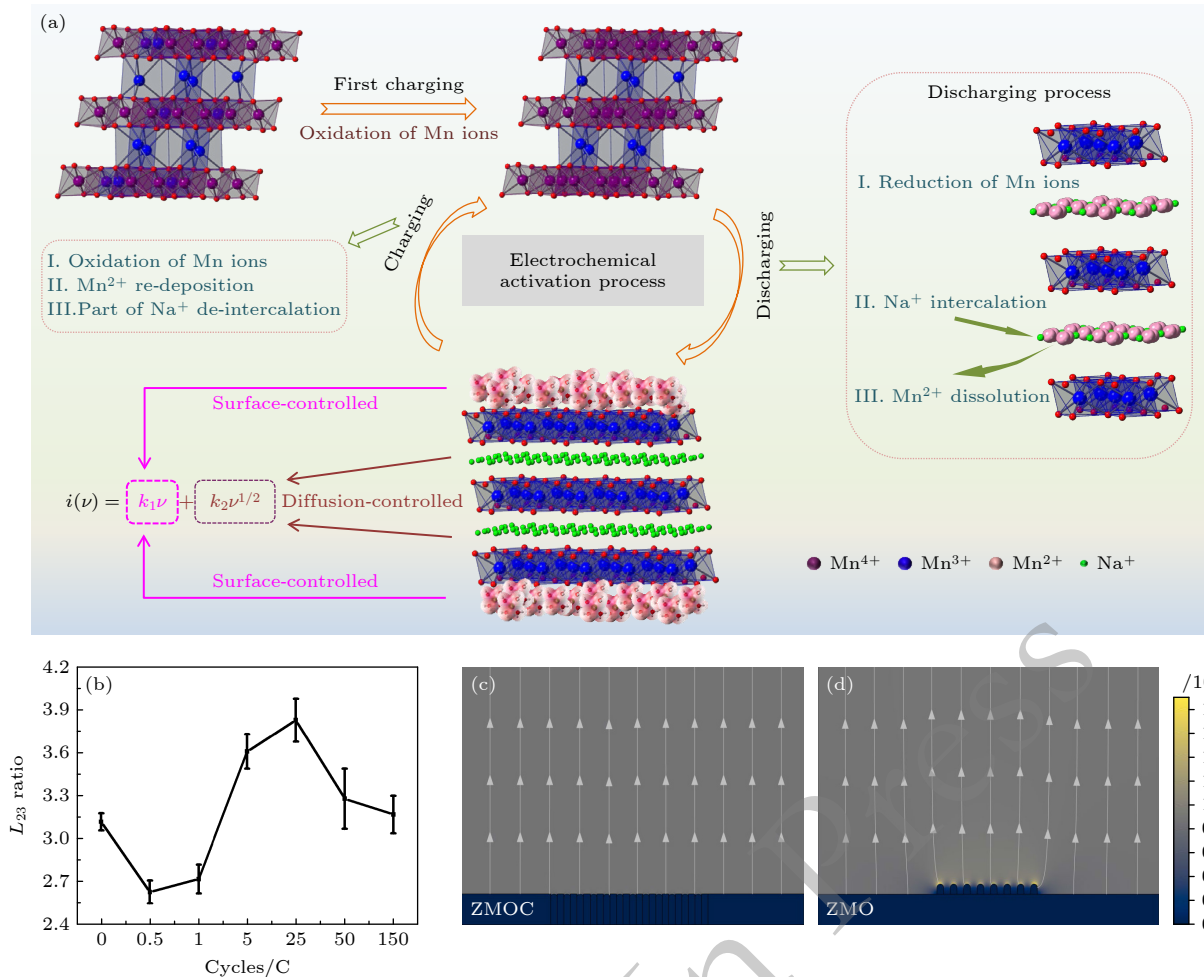


图 6 (a) 通过调控 MnO_2 电极电流路径实现对离子预嵌入和电极重构的主动控制^[43]; (b) MnO_2 电极在 1—150 圈不同循环阶段下 L_{23} 边强度比变化趋势^[44]; (c), (d) 用碳纳米管三维网络改善局部电场分布和连续电化学转化反应、缓解“死锰”形成的 MnO_2 电极表面电场分布模拟, (c) ZMOC 复合碳纳米管电极, (d) ZMO 电极^[49]

Fig. 6. (a) Active control of ion pre-intercalation and electrode reconstruction via the regulation of the current pathway in the MnO_2 electrode^[43]; (b) variation trend of the L_{23} -edge intensity ratio of the MnO_2 electrode at different cycling stages from the 1st to the 150th cycle^[44]; (c), (d) simulations of the electric field distribution on the electrode surface illustrating the mitigation of “dead manganese” formation, in which a three-dimensional carbon nanotube network improves the local electric field distribution and facilitates continuous electrochemical conversion reactions, (c) the ZMOC composite electrode and (d) the bare ZMO electrode^[49].

转向溶解-沉积或混合型反应.

4.2 嵌入、溶解-沉积与相重构的竞争/耦合

水系 Zn-MnO_2 电池的储能机制长期存在争议. 早期研究多从 Zn^{2+} 或 H^+ 嵌入角度理解 MnO_2 正极容量来源, 认为离子在 MnO_2 层状或隧道结构中的可逆嵌入/脱出是主要反应过程. 随后研究发现, 在含 Mn^{2+} 的温和水系电解液中, $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 之间的溶解-沉积过程同样可能贡献显著容量. Guo 等^[10] 通过对不同结构 MnO_2 和碱式硫酸锌副产物的分析提出, 在 $\text{ZnSO}_4+\text{MnSO}_4$ 电解液中, Zn/MnO_2 电池可能以 MnO_2 溶解-沉积反应为主, 而经典 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 协同嵌入机制贡献相对有限. 后续关于 $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ 沉积/剥离化学的综述也指出, 这一路径为水系锰基电池提供了新的容量来源和体系设计思路^[45]. 但需要强调的是, 嵌入与溶解-沉积并非简单互斥关系. 在实际水系锰基体系中, 反应路径往往取决于 MnO_2 晶型、缺陷浓度、电压窗口、电解液 pH, Mn^{2+} 添加量、 Zn^{2+} 浓度和测试条件. 浅层放电、短程离子迁移和较稳定骨架结构更有利于嵌入型反应; 深度放电、局部酸碱变化和 Mn^{3+} 歧化则可能增强 Mn 溶解及再沉积过程^[46]. 研究进一步指出, Zn/MnO_2 电池中在深度放电状态下, 固相 Mn^{4+} 被大量还原, 导致正极骨架内部结构不稳定的高自旋态 Mn^{3+} 中间体逐步累积. 同时, 伴随放电过程中质子和锌离子在氧化锰晶格中的协同嵌入, 固液界面处的局域 pH 环境发生明显变化, Mn^{3+} 的歧化反应加剧, 导致结构锰以可溶 Mn^{2+} 的形式溶解至电解液中, 并在随后的充电过程中, 于集流体表面发生相重构与再沉积. 这种溶解-沉积机制在容量衰减和反应路径演化中具有重要地位^[47,48]. 因此, 更合理的表述应是水系锰基正极的储能行为处于嵌入、转化、溶解-沉积和相重构之间的动态竞争/耦合状态, 而不是单一机制在所有条件下占据绝对主导^[46]. 我们在结构化集流体增强沉积/溶解型锌锰电池高倍率性能的研究中, 利用碳纳米管三维网络改善局部电场分布和连续电化学转化反应, 提升了 Mn 物种在充放电过程中的沉积/溶解效率, 并缓解“死锰”形成 (图 6(c), (d))^[49]. 这一结果表明, 当反应路径包含明显溶解-沉积特征时, 材料颗粒本征结构已不是唯一决定因素, 集流体结构、局域电场和沉积位点连续性同样决定反应可逆性.

4.3 高载量电极中的多孔输运限制

在实验室研究中, 低质量负载电极常用于揭示材料本征容量和动力学特征; 但对于实际储能器件而言, 高面载量和高面容量才是决定系统能量输出的关键指标. 随着活性物质负载量增大, 电极厚度增大, 离子扩散路径延长, 孔道曲折度上升, 电解液浸润难度加大, 电子和离子传输的不均匀性也会显著增强. 由此导致的结果是电极表层活性物质优先参与反应, 深层区域因传质不足而利用率下降, 宏观上表现为容量释放不足、极化加剧和倍率性能下降. 关于水系锌离子电池实验规范的评论指出, 若要推动该体系走向固定式储能应用, 必须重视面容量、锌利用率、电解液用量、循环深度和测试条件等更接近实际工作状态的指标, 而不能仅仅依赖低负载条件下的比容量评价^[2]. 这与锰基正极的高载量问题高度相关, 低负载下表现出的快速嵌入和高容量, 在厚电极中可能被离子扩散、局部浓差极化和反应深度不均所掩盖. 近期关于高质量负载水系锌离子电池的研究也普遍指出, 高载量电极面临活性材料利用不充分、离子/电子输运迟滞和结构稳定性下降等问题^[50]. 从多孔电极理论看, 高载量锰基正极中的反应速率不再只由材料颗粒尺度的扩散系数决定, 而是受到电极孔隙率、曲折度、电解液电导率、集流体接触、电荷转移阻抗和局部反应分布共同影响. 当离子通量不能及时补充深层活性位点时, 电极内部会形成浓度梯度和电势梯度; 当电子传输网络不连续时, 即使离子能够到达深层区域, 局部反应也难以充分发生. 因此, 高载量电极的优化重点应从“提高单颗粒活性”扩展为“构建连续电子/离子协同传输网络”.

4.4 结构化电极与离子通道设计

针对高载量电极中的传质限制, 结构化电极和离子通道设计提供了重要解决思路. 我们发展气体辅助电沉积策略, 利用析氧反应产生的气泡作为动态软模板, 在高负载 MnO_2 电极内部原位构筑离子扩散通道^[51]. 结果表明, 在商业级质量负载条件下, MnO_2 电极循环稳定性会因电解液离子扩散迟滞和可接触表面积受限而明显下降, 而通过构筑合理离子通道可以促进电解液渗透、增加有效反应面积并改善离子嵌入/脱出过程 (图 7(a)–(c)). 气体辅助动力学模板法可在约 $9.14 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 等高面负载

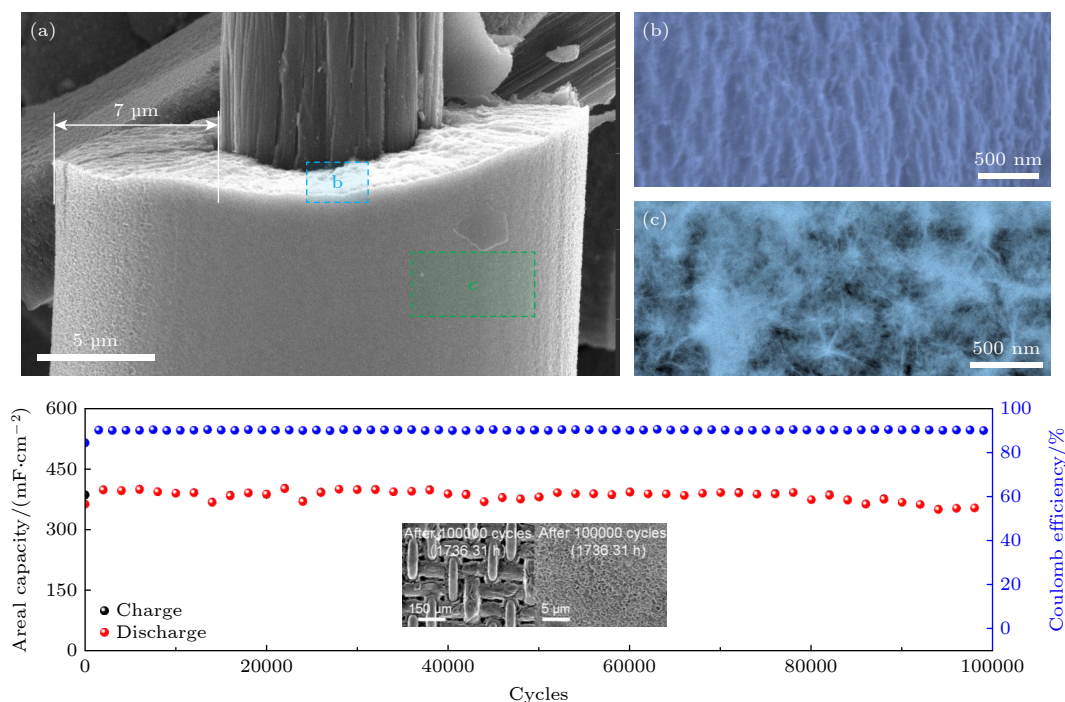


图 7 (a)–(c) 气体辅助电沉积在高负载 MnO_2 电极内部原位构筑离子扩散通道的扫描电子显微镜 (SEM) 图^[51]; (d) 阳离子预嵌入的化学调控与三维微米级集流体结构结合的优秀循环稳定性^[52]

Fig. 7. (a)–(c) Scanning electron microscopy (SEM) images illustrating the in situ construction of ion diffusion channels within high-mass-loading MnO_2 electrodes by gas-assisted electrodeposition^[51]; (d) excellent cycling stability enabled by the combination of intercalation chemistry regulation *via* cation pre-intercalation and a three-dimensional micrometer-scale current collector structure^[52].

条件下缓解厚电极传质受限问题, 维持较好的电容和倍率性能. 除孔道构筑外, 集流体结构和嵌入化学的耦合也是提升高载量电极性能的重要方向. 我们在不锈钢网基高负载超稳定电极研究中, 将阳离子预嵌入化学调控与三维微米级集流体结构结合, 打通厚电极内部深层电荷传输瓶颈, 并提高高负载条件下的循环稳定性 (图 7(d))^[52].

由此可见, 结构化电极设计的物理本质是降低多孔电极中的输运阻抗和反应不均匀性. 气体辅助通道可改善离子扩散路径, 三维集流体可增强电子传输和电场均匀性, 嵌入化学可稳定晶格并缓解体相应变. 三者对应的不是孤立的材料改性, 而是从孔道、界面和晶格 3 个层次同时降低高载量电极中的反应-输运失配. 对于未来水系锰基储能器件而言, 只有将非平衡相变控制、反应路径调节和多孔输运优化结合起来, 才能使低负载材料层面的高比容量真正转化为高面容量、高倍率和长寿命器件性能.

5 动力学评价方法与物理建模

水系锰基储能体系中的反应过程具有明显的

动态性和路径依赖性. 前述章节已经表明, MnO_2 正极在充放电过程中可能同时发生离子嵌入、价态转化、Jahn-Teller 畸变、溶解-沉积、缺陷重构以及界面溶剂化变化等过程. 这些过程往往跨越不同时间尺度和空间尺度, 电子转移可在界面瞬时发生, 离子扩散受晶格通道和多孔电极结构制约, Mn 物种溶解-沉积则可能与局部 pH、浓度梯度和循环历史密切相关. 因此, 仅依赖循环曲线、倍率性能或充放电平台来判断储能机制, 难以充分揭示锰基体系的真实动力学过程. 近年来, 电化学暂态方法、原位/准原位谱学、电化学阻抗谱、3D Bode 图和多物理场建模逐渐成为解析水系锰基储能机制的重要工具.

5.1 从静态结构表征到动态动力学评价

传统材料研究通常重视电极材料反应前后的晶体结构、形貌和价态变化, 例如通过 X 射线衍射 (XRD)、SEM/透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Raman 光谱等方法比较充放电前后样品差异. 这类方法能够提供相结构、元素价态和局域化学键信息, 但其局限在于容易将连

续动态过程简化为若干静态状态. 对于水系锰基体系而言, 这种简化尤其需要谨慎, 因为 MnO_2 正极可能在不同电位区间经历不同反应路径, 且中间态结构可能在取样、清洗和干燥过程中发生变化; 此外, $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 嵌入、 Mn 溶解-沉积和碱式锌盐生成等过程可能同时存在, 仅通过单一终态结构难以判断各过程的真实贡献. 已有 operando 同步辐射 X 射线吸收谱 (XAS)/XRD 与原位 pH 监测研究显示, 水系 $\text{Zn}/\alpha\text{-MnO}_2$ 电池中可出现多阶段 Mn 溶解-转化储能机制, 并伴随可逆层状产物形成, 这说明动态表征对于解析反应路径具有关键作用 [53]. 因此, 水系锰基储能研究需要从静态结构确认转向动态过程解析. 我们在综述中系统梳理了锰氧化物水系锌离子电池的储能机制和动力学评价方法, 强调 CV、电化学阻抗谱 (EIS)、恒电流间歇滴定技术 (GITT)、多重电位阶跃测试 (MPSM) 等暂态技术对于识别不同反应阶段、分辨扩散与电荷转移贡献具有重要意义 [54]. 该观点与前述结构演化规律一致, 如果锰基正极处于持续重构状态, 那么动力学评价就不能只关注某一固定电位下的参数, 而应关注电位、时间、荷电状态和结构演化之间的耦合关系. 我们已发表工作也将该方向概括为: 从静态结构分析转向动态评价范式, 以暂态电化学方法描述锰基体系复杂多变的反应路径.

5.2 多电位阶跃测量与 ISOC 效应

在水系储能体系中, 初始荷电状态 (initial state of charge, ISOC) 并不是一个简单的起始条件, 而是影响界面反应动力学的重要变量. 不同 ISOC 对应不同的离子浓度、氧化还原物种比例、界面电荷分布和电极电位状态, 因此会改变后续电位阶跃过程中的瞬态电流响应. 对于氧化还原电解液或含可溶性活性物种的水系体系而言, ISOC 还会进一步影响活性物种的反应驱动力、副反应倾向和库仑效率. 我们近期提出利用初始荷电状态调控水系氧化还原电解液的界面动力学, 并结合多电位阶跃方法进行灵敏度分析 [55]. 研究表明, 将静态水系 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化还原电解液调节至适宜 ISOC, 可将库仑效率提高至接近 100%, 说明 ISOC 能够通过调节界面反应路径和副反应竞争关系显著影响法拉第效率 (图 8(a), (b)). 这一结果的意义不仅限于氧化还原电解液本身, 也为锰基水系体系的动态动力学评价提供了方法学启示, 在

含 Mn^{2+} , H^+ , Zn^{2+} 以及可能副产物的复杂体系中, 起始状态会决定局部浓度、界面电位和反应路径, 进而影响后续电化学响应. 多电位阶跃测量的优势在于可以通过一系列受控电位扰动, 观察体系在不同驱动力下的瞬态响应. 电流随时间的衰减过程包含了双电层充电、界面电荷转移、离子扩散、浓差极化和可能的副反应信息. 与单一扫描速率 CV 或稳态充放电相比, 阶跃响应更适合分析不同时间尺度过程的贡献. 例如, 在较短时间尺度上, 电流响应可能主要反映界面电容和电荷转移; 在较长时间尺度上, 扩散、溶解-沉积和浓度恢复逐渐占主导. 因此, 多电位阶跃和 ISOC 分析可以为锰基体系建立“状态-响应-机制”之间的映射关系.

5.3 EIS, 3D Bode 与多尺度动力学图谱

EIS 是解析电极过程的重要工具. Nyquist 图中高频截距通常与欧姆阻抗相关, 中高频半圆可反映界面电荷转移或膜阻抗, 低频斜线和尾部响应则常与离子扩散、浓差极化或赝电容行为有关. 然而, 水系锰基体系中的阻抗响应往往并不对应单一物理过程. MnO_2 正极可能同时经历电子传导、 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 扩散、界面电荷转移、相变和溶解-沉积等过程, 简单等效电路拟合容易出现参数非唯一性. 因此, EIS 更适合与电位、时间和结构状态结合使用, 而不是孤立地解释单张阻抗谱. 3D Bode 图和分布弛豫时间 (DRT) 分析为复杂阻抗谱提供了更直观的多尺度解析方式. DRT 分析是一种无需预设等效电路、基于第 1 类 Fredholm 积分方程的反演解析技术, 其将电极界面复杂的频域阻抗响应转换至时域谱. 传统 Bode 图是电极在单一稳态下, 不同频率交流信号对应的阻抗或相角分布. 而在充放电过程中原位采集阻抗所绘制的 3D Bode 图, 能够纵览整个充放电区间内动力学阻力的演变轨迹. 相关综述指出, DRT 分析可用于揭示复杂电化学体系中的多重过程, 并在频域和时域数据解析中具有重要方法学价值 [56]. 对水系锰基体系而言, 若能够在不同电位、不同循环阶段或不同 ISOC 下构建阻抗图谱, 就可以进一步识别电荷转移阻力、扩散阻抗和赝电容响应随状态变化的规律. 我们在缺陷型氧化物正极研究中采用 3D Bode 图表征电荷存储动力学 (图 8(c)–(e)), 结果显示缺陷型氧化物正极具有更高实部电容和更有利的相角响应, 并实现了较高比容量 [28]. 该研究将 3D Bode 图用于可视

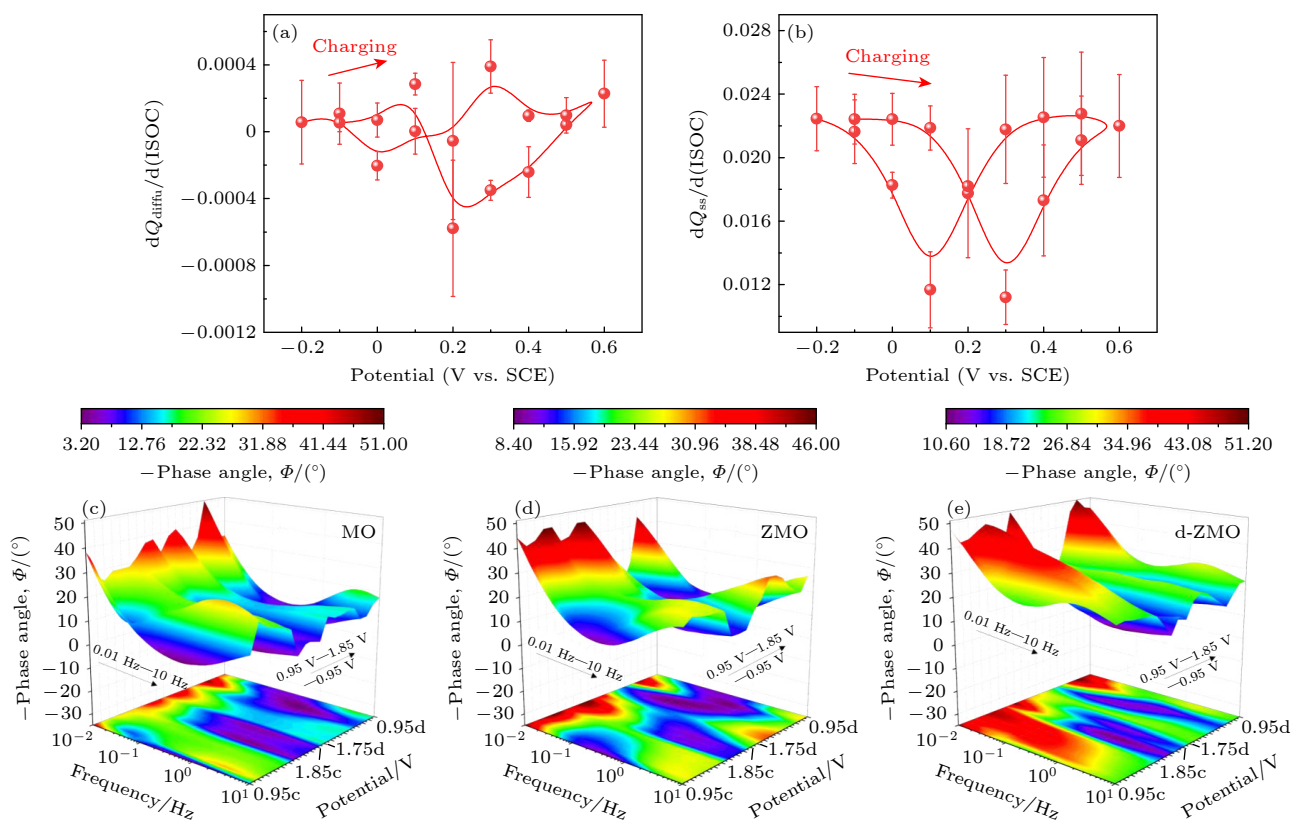


图 8 (a), (b) 利用多电位阶跃测量将静态水系 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化还原电解液调节至适宜 ISOC^[55]; (c)–(e) 3D Bode 图表征电荷存储动力学^[28]

Fig. 8. (a), (b) Regulation of the static aqueous $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redox electrolyte to an appropriate ISOC *via* multi-potential step measurements^[55]; (c)–(e) characterization of the charge storage kinetics using 3D Bode plots^[28].

化正极赝电容特征, 说明多维阻抗表达可以比单一 Nyquist 图更清楚地反映频率、电位和反应状态之间的关系. 该工作结合 3D Bode 图与 DFT 计算, 证明氧空位能够降低 Zn^{2+} 扩散能垒、加速反应动力学. 这一类方法为构建锰基正极“结构缺陷-局域势垒-频率响应-宏观性能”的动力学图谱提供了路径.

5.4 原位谱学与动力学模型的耦合

尽管电化学方法能够提供动力学响应, 但若缺少结构和化学信息支撑, 仍难以判断电流、阻抗或阶跃响应背后的具体反应来源. 因此, 原位谱学与动力学模型的耦合是解析水系锰基体系的重要方向. 原位 Raman 光谱可跟踪 Mn-O 振动、层状结构变化和副产物生成; EQCM 可实时记录质量变化, 并用于区分离子嵌入、溶剂协同迁移和溶解-沉积过程; XAS 可提供 Mn 价态和局域配位信息; 原位 XRD 可追踪晶体结构和相变过程. 我们在多项工作中已经采用原位或准原位方法解析锰基体系

的动态演化. 例如, 在深度 Zn^{2+} 预嵌入 Zn-MnO_2 电池研究中, 原位 Raman 光谱与电化学暂态分析共同揭示了 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 协同嵌入/脱嵌机制; 在变电流电化学活化 MnO_2 研究中, EQCM 与原位光谱证实了活化过程中锰物种溶解-再沉积以及碱金属离子、结晶水同步插入; 在 MnO_2 循环效应研究中, EQCM 与 EELS 进一步揭示了长期循环中的质量脉动、价态衰变和材料流失^[43,44]. 在低温等极端环境水系储能体系的研究中, 原位谱学与动力学模型的结合更能为揭示低温水系电解质的作用机理以及电极-电解质界面化学提供有效的途径^[34]. 这些结果共同说明, 锰基电极的动力学评价不能停留在单一电化学曲线, 而需要把电流响应、质量变化、价态演化和结构重构放在同一时间轴上理解. 从建模角度看, 未来水系锰基体系的动力学分析应进一步从经验参数拟合走向物理约束模型. 对于嵌入型过程, 需要考虑离子扩散系数、电荷转移速率常数和晶格应变之间的耦合; 对于溶解-沉积过程, 需要引入 Mn^{2+} 浓度、局部 pH、成核过电位和沉积形貌

演化; 对于高载量电极, 还需要考虑孔隙率、曲折度、电解液浓度梯度和电流分布. 若能将原位谱学、EIS/DRT、多电位阶跃和多物理场模拟结合起来, 就有可能建立从原子局域结构到器件响应的统一动力学描述. 目前, 机器学习算法和人工智能可以通过挖掘电极材料和电解质添加剂的核心数据, 预测电池的电化学性能^[57]. 若能将原位谱学、EIS/DRT、多电位阶跃和多物理场模拟结合起来, 并利用机器学习将原位谱学与动力学模型进行深度的筛选与耦合, 就有可能建立从原子局域结构到器件响应的统一动力学描述^[58].

综上, 水系锰基储能体系的动力学评价正在从“静态表征-经验解释”转向“动态监测-物理建模”. 多电位阶跃和 ISOC 分析提供了界面动力学和状态依赖性的定量入口; EIS, 3D Bode 和 DRT 方法可以构建不同时间尺度过程的动力学图谱; 原位 Raman 光谱、EQCM、XAS 和 XRD 则为反应路径和结构演化提供直接证据; 机器学习算法和人工智能更为新材料的理性设计和深层储能机理探究提供了更广阔的视角与突破可能. 只有将这些方法有机结合, 才能避免将复杂反应过程过度简化为单一嵌入或单一转化机制, 并为水系锰基储能体系的理性设计提供可靠的物理参数.

6 结论与展望

水系锰基储能体系的性能演化, 本质上源于原子尺度电子结构、界面电荷转移和器件尺度输运过程的多级耦合. Mn^{3+} 的 e_g 轨道占据诱发 Jahn-Teller 畸变, 决定了 $[\text{MnO}_6]$ 八面体的局域稳定性; 离子预嵌入、缺陷工程和电压窗口调控进一步改变晶格应变、局域电荷分布和 Mn 价态演化; 在固液界面处, 水合 Zn^{2+} 的脱溶剂化、极化场调控、表面电荷重构和溶剂化壳层变化共同影响电荷转移动力学; 在高载量电极中, 孔道曲折度、浓度梯度、电场分布和反应深度又决定了材料本征活性向器件性能的转化效率. 因此, 水系锰基储能不能仅以容量提升或结构稳定单一指标评价, 而应建立从原子轨道、局域晶格、固液界面到多孔电极输运的统一物理图像. 面向未来, 水系锰基储能体系仍面临若干关键挑战. 首先, 多价离子与水分子、宿主晶格和界面电场之间存在强关联作用, $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 协同嵌入、Mn 溶解-沉积和副产物生成等过程往往并行发生,

需要发展能够描述关联输运和路径依赖反应的动力学模型. 其次, 宽温条件下水分子氢键网络、 Zn^{2+} 溶剂化结构、电荷转移势垒和电极相稳定性均会发生显著变化, 电解液策略已被认为是宽温水系锌电池研究中的主导因素之一. 再次, 实际工况要求高面载量、高面容量、有限电解液、较高 Zn 利用率和 Ah 级器件验证, 实际技术指标和规范化测试是推动水系锌电池走向规模储能的重要前提. 在复杂的电极-电解液界面调控中, 机器学习算法和人工智能能够高效评估溶剂分子间的相互作用, 加速筛选出能有效抑制二氧化锰晶格相变、优化动力学过程或改善沉积形貌的关键电化学参数. 因此, 后续研究应将原位谱学、暂态电化学、多物理场模拟、真实工况和机器学习算法测试结合起来, 在物理机制清晰的基础上实现水系锰基储能体系的理性设计与应用验证.

参考文献

- [1] Liang Y L, Yao Y 2023 *Nat. Rev. Mater.* **8** 109
- [2] Zampardi G, La Mantia F 2022 *Nat. Commun.* **13** 687
- [3] Wang S J, Guo X, Huang K, Achari A, Safaei J, Lei Y J, Li D F, Gu Q F, Sun C H, Gloag L, Langford S, Geim A, Nair R R, Wang G X 2025 *Nat. Commun.* **16** 5191
- [4] Chen X H, Ruan P C, Wu X M, Liang S Q, Zhou J 2022 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **38** 2111003 (in Chinese) [陈先宏, 阮鹏超, 吴显明, 梁叔全, 周江 2022 物理化学学报 **38** 2111003]
- [5] Chang L H, Cheng H W, Li J M, Zhang L, Zhang B M, Zheng L H, Sun Q C, Li J T, Lu X G, Zhao K N 2025 *Nat. Commun.* **16** 6134
- [6] Zhang M, Liu X X, Sheng D W, Li Y, Shen Z X 2024 *Sci. Sin. Chim.* **54** 2547 (in Chinese) [张曼, 刘晓旭, 盛大为, 李洋, 申泽骧 2024 中国科学: 化学 **54** 2547]
- [7] Song Y X, Chen M J, Zhong Z Y, Liu Z X, Liang S Q, Fang G Z 2025 *Nat. Commun.* **16** 3142
- [8] Zhang Y Q, Yao A Q, Yang L, Zhu K, Cao D X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 160702 (in Chinese) [张永权, 姚安泉, 杨柳, 朱凯, 曹殿学 2021 物理学报 **70** 160702]
- [9] Yuan Y F, Sharpe R, He K, Li C H, Saray M T, Liu T C, Yao W T, Cheng M, Jin H L, Wang S, Amine K, Shahbazian-Yassar R, Islam M S, Lu J 2022 *Nat. Sustain.* **5** 890
- [10] Guo X, Zhou J, Bai C L, Li X K, Fang G Z, Liang S Q 2020 *Mater. Today Energy* **16** 100396
- [11] Sun W, Wang F, Hou S Y, Yang C Y, Fan X L, Ma Z H, Gao T, Han F D, Hu R Z, Zhu M, Wang C S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 9775
- [12] Fan Y C, Xu M, Li Q, Liu M Y, Zhang X R, Chu P, Zhang B, Zhou H Y, Zhao Y, Liu C G 2025 *Small* **21** e2501454
- [13] Pan H L, Shao Y Y, Yan P F, Cheng Y W, Han K S, Nie Z M, Wang C M, Yang J H, Li X L, Bhattacharya P, Mueller K T, Liu J 2016 *Nat. Energy* **1** 16039
- [14] Yadav P, Pragati, Kumar A, Hashmi S A, Singh S P, Thakuria P J, Guha A K, Rai A K, Rai A K 2026 *J. Mater.*

- Chem. A* **14** 5366
- [15] Qin Z M, Song Y, Yang D, Zhang M Y, Shi H Y, Li C C, Sun X Q, Liu X X 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 10526
- [16] Li H Y, Yao H, Sun X Y, Sheng C C, Zhao W, Wu J H, Chu S Y, Liu Z G, Guo S H, Zhou H S 2022 *Chem. Eng. J.* **446** 137205
- [17] Xu X H, Wang T H, Zhao X D, Qu X H, Jiao L F, Liu Y C 2025 *ACS Energy Lett.* **10** 5057
- [18] Wang X H, Ye J F, Yang W S, Lu S S, Gao T H, Xie Q, Xiao Q Q, Ruan Y J 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2500650
- [19] Yang Z F, Zhang Q, Hu C, Tang Y G, Li J C, Wang Q, Zhou W H, Chao D L, Wang H Y 2026 *Nano-Micro Lett.* **18** 148
- [20] Xu Z M, Wang J W, Zhang W Y, Shi Z C, Feng Y B, Liu C L, Fu H L, Yong Z Z, Li Q L 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 25491
- [21] Mateos M, Makivic N, Kim Y S, Limoges B, Balland V 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000332
- [22] Cui X S, Wu Q F, Wang S Y, Wang J Z, Qubie W L, Zhang Y X, Zhang J L, Fu J C 2025 *Small* **21** e05422
- [23] Huang J, Zhou J, Liang S Q 2020 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **36** 2005020 (in Chinese) [黄健, 周江, 梁叔全 2020 物理化学学报 **36** 2005020]
- [24] Dai Q J, Fan S, Fan P Y, Zheng X Y, Dong W, Wang M X, Zhang Y 2025 *Chin. J. Inorg. Chem.* **41** 453 (in Chinese) [戴勤进, 樊娜, 樊鹏阳, 郑晓英, 董伟, 王梦雪, 张永 2025 无机化学学报 **41** 453]
- [25] Zhang Y X, Cui X S, Liu Y P, Cheng S T, Cui P, Wu Y, Sun Z H, Shao Z, Fu J C, Xie E Q 2022 *J. Energy Chem.* **67** 225
- [26] Cui X S, Zhang Y X, Wu Q, Deng S D, Wang S Y, Wang J Z, Liu Y P, Zhang J L, Xie E Q, Fu J C 2025 *Chem. Eng. J.* **518** 164398
- [27] Xiong T, Yu Z G, Wu H J, Du Y H, Xie Q D, Chen J S, Zhang Y W, Pennycook S J, Lee W S V, Xue J M 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803815
- [28] Cui X S, Li Y, Zhang Y X, Sun Z H, Liu Y P, Zhang J L, Xie E Q, Fu J C 2023 *Chem. Eng. J.* **478** 147197
- [29] Zhang Y X, Fu J C, Cui P, Cheng S T, Cui X S, Qin T, Zhou J Y, Zhang Z X, Su Q, Xie E Q 2021 *Electrochim. Acta* **389** 138761
- [30] Qi Y, Xia Y Y 2023 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **39** 2205045 (in Chinese) [齐娅, 夏永姚 2023 物理化学学报 **39** 2205045]
- [31] Cao L, Xu Z X, Xu C X, Shao Z, Ji S Y 2026 *CIESC J.* **77** 1199 (in Chinese) [曹磊, 许自晓, 徐晨轩, 邵卓, 季石宇 2026 化工学报 **77** 1199]
- [32] Chen R W, Zhang C Y, Li J W, Du Z J, Guo F, Zhang W, Dai Y H, Zong W, Gao X, Zhu J X, Zhao Y, Wang X H, He G J 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 2540
- [33] Luo H, Guo H R, Li X R, Li S Y, Li Y K, Shi J L, Gao Q Q, He H N, Lu M, Zhang Q Y, Chao D L 2025 *Matter* **8** 102379
- [34] Feng D D, Xie Y C, Jiao Y C, Wu P Y 2025 *Nat. Commun.* **16** 9254
- [35] Cai L J, Zhang Y M, Yuan W F, Cao J, Chen Q, Lan Y Y, Zhang F, Zhao Y, Shang J, Wang W L 2025 *Adv. Energy Mater.* **15** 2501026
- [36] Shi X, Xie J H, Wang J, Xie S L, Yang Z J, Lu X H 2024 *Nat. Commun.* **15** 302
- [37] Li Y, Cui X S, Yan J F, Zhang Y X, Xie E Q, Fu J C 2023 *J. Colloid Interface Sci.* **650** 1605
- [38] Zhang Y X, Liu Y P, Sun Z H, Bai Y F, Cheng S T, Cui P, Zhang J L, Su Q, Fu J C, Xie E Q 2021 *Electrochim. Acta* **375** 137979
- [39] Luo J X, Li H L, Qiu Z X, Li N 2025 *Adv. New Renew. Energy* **13** 493 (in Chinese) [罗嘉祥, 李惠灵, 邱赵旭, 李娜 2025 新能源进展 **13** 493]
- [40] Wu X W, Long F N, Xiang Y H 2021 *Prog. Chem.* **33** 1983 (in Chinese) [吴贤文, 龙凤妮, 向延鸿 2021 化学进展 **33** 1983]
- [41] Bai S C, Huang Z D, Liang G J, Yang R, Liu D, Wen W, Jin X, Zhi C Y, Wang X Q 2024 *Adv. Sci.* **11** e2304549
- [42] Tan J R, Zeng G H, Cheng X, Wang S Y, Wang J Z, Fu J C, Pan X J, Xie E Q, Zhang Y X 2026 *J. Energy Storage* **150** 120516
- [43] Zhang Y X, Liu Y P, Sun Z H, Fu J C, Cheng S T, Cui P, Zhou J Y, Zhang Z X, Pan X J, Han W H, Xie E Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 21290
- [44] Sun Z H, Zhang Y X, Liu Y P, Fu J C, Cheng S T, Cui P, Xie E Q 2019 *J. Power Sources* **436** 226795
- [45] Wang M M, Zheng X H, Zhang X, Chao D L, Qiao S Z, Alshareef H N, Cui Y, Chen W 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2002904
- [46] Liu Y N, Liu Z X, Xiao Z Q, Lao Z J, Liu J C, Xiao X, Fu Q J, Zheng F Y, Zhou G M 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** e202502896
- [47] Li Y D, Li Y H, Liu Q S, Liu Y S, Wang T S, Cui M J, Ding Y, Li H S, Yu G H 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202318444
- [48] Ye X L, Han D L, Jiang G Y, Cui C J, Guo Y, Wang Y G, Zhang Z C, Weng Z, Yang Q H 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 1016
- [49] Cui X S, Zhang Y X, Cheng S T, Liu Y P, Shao Z P, Sun Z H, Wu Y, Guo H Z, Fu J C, Xie E Q 2022 *J. Colloid Interface Sci.* **620** 127
- [50] Ran Y, Zhao H P, Lei Y 2026 *J. Mater. Chem. A* **14** 8452
- [51] Zhang Y X, Cui X S, Fu J C, Liu Y P, Wu Y, Zhou J Y, Zhang Z X, Xie E Q 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 17945
- [52] Cui X S, Huang Z Y, Xin J Y, Deng S D, He Y, Zhang Y X, Zhang J L, Chen W J, Xie E Q, Fu J C 2024 *J. Colloid Interface Sci.* **660** 32
- [53] Wu D R, King S T, Sadique N, Ma L, Ehrlich S N, Ghose S, Bai J M, Zhong H, Yan S, Bock D C, Takeuchi E S, Marschilok A C, Housel L M, Wang L, Takeuchi K J 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 16279
- [54] Cui X S, Zhang Y X, Zhang J L, Xie E Q, Fu J C 2023 *Adv. Mater. Technol.* **8** 2300321
- [55] Sun Z H, Wang S Y, Wang Y, Fu J C, Liu Y P, Cheng S T, Cui X S, Xie E Q, Zhang Y X 2026 *J. Mater. Chem. A* **14** 4709
- [56] Plank C, Rütther T, Jahn L, Schamel M, Schmidt J P, Ciucci F, Danzer M A 2024 *J. Power Sources* **594** 233845
- [57] Li H B, Hao J N, Qiao S Z 2024 *Adv. Mater.* **36** e2411991
- [58] Kim S C, Oyakhire S T, Athanitis C, Wang J, Zhang Z, Zhang W, Boyle D T, Kim M S, Yu Z, Gao X, Sogade T, Wu E, Qin J, Bao Z N, Bent S F, Cui Y 2023 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **120** e2214357120

Aqueous manganese-based energy storage systems: Electron-lattice coupling, interfacial charge transfer, and non-equilibrium transport*

DENG Sida[#] WANG Jiuzhou[#] CUI Xiaosha FU Jiecai

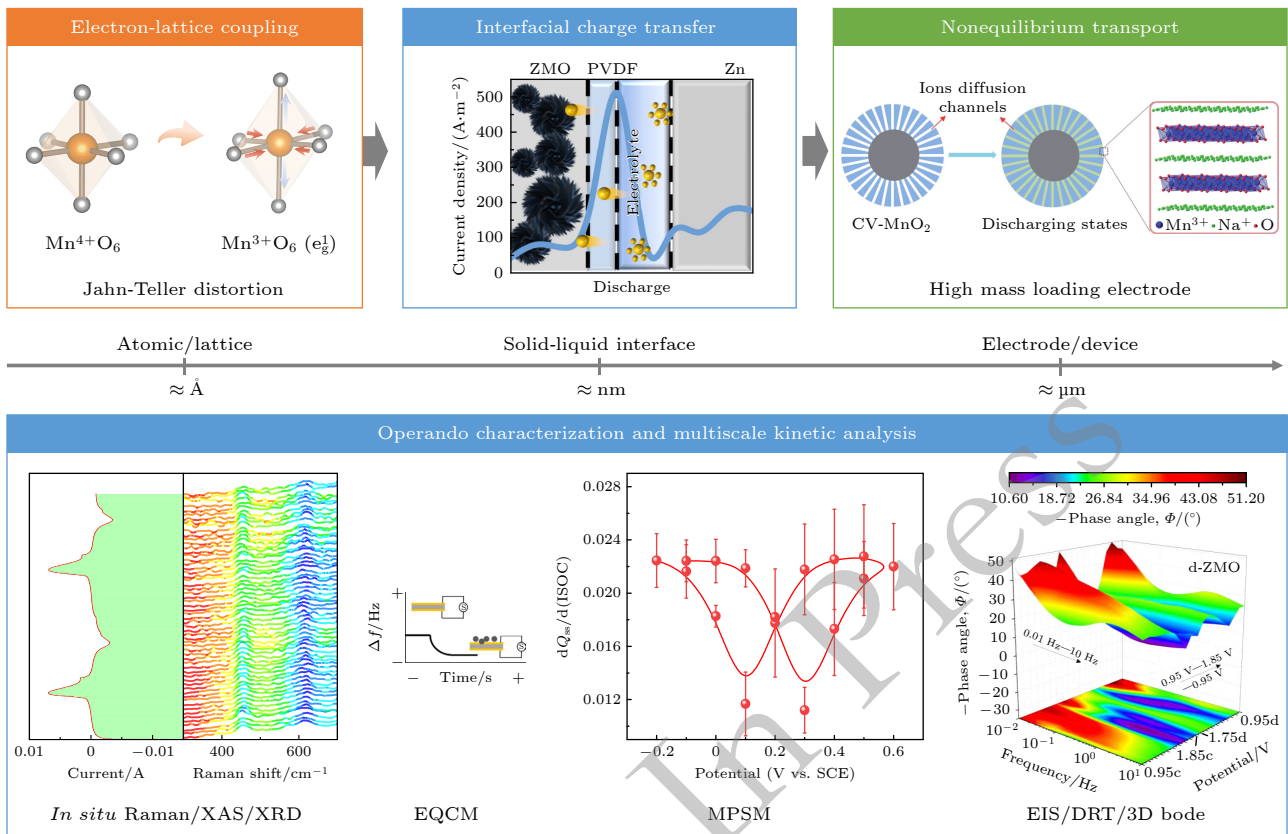
ZHANG Zhenxing ZHANG Yaxiong[†] XIE Erqing[‡]

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 19 May 2026; revised manuscript received 10 June 2026)

Abstract

Aqueous manganese-based energy storage systems offer high safety, low cost, and relatively high theoretical capacity, making them promising candidates for large-scale energy storage. However, owing to the strong hydration of multivalent ions, intense electrostatic interactions, and the multiple accessible valence states of manganese oxides, their electrochemical storage processes are jointly governed by electron-lattice coupling, charge transfer across solid-liquid interfaces, and non-equilibrium transport in porous electrodes. From a physics



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22502078).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: zhangyaxiong@lzu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

perspective, this review focuses on three key issues: the Jahn-Teller distortion associated with the orbital degeneracy of high-spin Mn^{3+} and its consequences for lattice stability and structural evolution; the regulation of Zn^{2+} desolvation and charge-transfer barriers by interfacial polarization fields, local charge distributions, and solvation structures; and the coupled mechanisms of electrochemical activation, dissolution-deposition, phase reconstruction, and ion-transport limitations in high mass loading electrodes. These processes are integrated into a multiscale framework linking orbital occupation and local lattice strain to interfacial kinetics and macroscopic electrode transport. On this basis, the roles of multi-potential-step measurements, *in situ* spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and physics-based modeling in extracting kinetic parameters and identifying reaction pathways are summarized. The analysis further indicates that optimizing aqueous manganese-based energy storage requires coordinated regulation of Mn valence states, lattice stability, interfacial solvation structures, and coupled electron/ion transport, rather than isolated improvement of a single performance metric. Finally, future challenges involving correlated multivalent-ion transport, operation over a wide temperature range, and interfacial stability under practically relevant conditions are discussed, with the aim of advancing the fundamental understanding and rational design of aqueous manganese-based energy-storage systems.

Keywords: aqueous zinc-ion batteries, manganese oxides, electron-lattice coupling, interfacial charge transfer

DOI: [10.7498/aps.75.20260715](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260715)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260715](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260715)